Über die Einwirkung

von

α-Brom-propionacetal auf einige Phenole

und

12506

die Synthese

einiger homologen α-methylierten Cumarone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Fritz Kissel

aus Elberfeld.

ACAD.
LIBRARY
RUHL

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1901.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0184

Allgemeiner Teil.

Das Cumaron ist zuerst von Krämer und Spilker[1] unter den indifferenten Bestandteilen des Steinkohlenteers aufgefunden worden, in neuster Zeit gelang es Stoermer in Gemeinschaft mit Boes[2] auch noch einige homologe Cumarone daraus zu isolieren und nachzuweisen.

Im Laufe der Jahre sind dann von den verschiedensten Forschern eine ganze Reihe von synthetischen Darstellungsmethoden von Cumaron und Homologen desselben gefunden worden, von denen die, die verallgemeinerungsfähig sind, hier kurz aufgeführt sein mögen.

Fittig und Ebert[3] stellten das Cumaron schon vor der Entdeckung im Teer durch Kohlensäureabspaltung aus der Cumarilsäure, die aus Cumarin gewinnbar ist, dar. Die Abspaltung geht leicht und gut, und zu homologen oder substituierten Cumarilsäuren wird man auf diese Weise leicht gelangen können, wenn die betreffenden Cumarine leicht zugänglich sind.

Schmidt[4] erhielt auf diese Weise, indem er von 6-Methylcumarin ausging, das 5-Methylcumaron.

Will und Beck[5] stellten so das p-Methoxycumaron dar, indem sie vom Monobrom-umbelliferonmethyläther ausgingen. Die verschiedenen Phasen sind folgende:

---

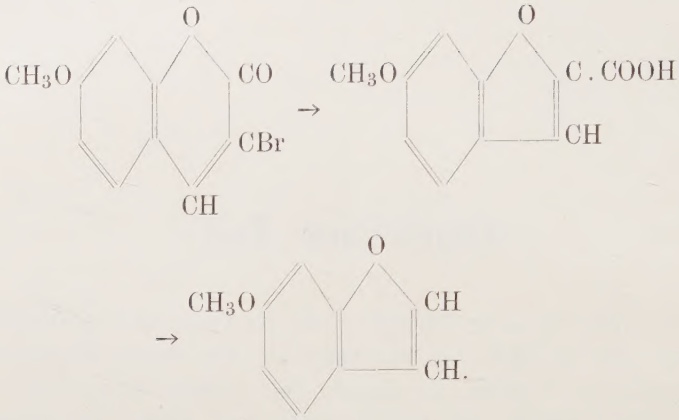
[1] Ber. 23, 78.

[2] Johannes Boes, Inaug.-Diss. Rostock 1899 und Ber. 33, 3013.

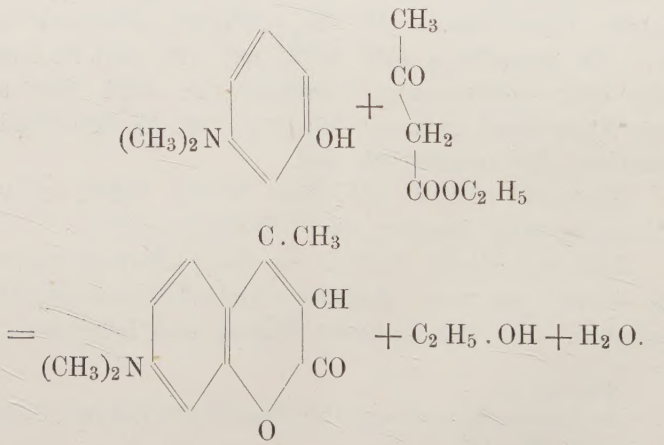
[3] Ann. 216, 168.

[4] Hugo Schmidt, Inaug.-Diss. Rostock 1898.

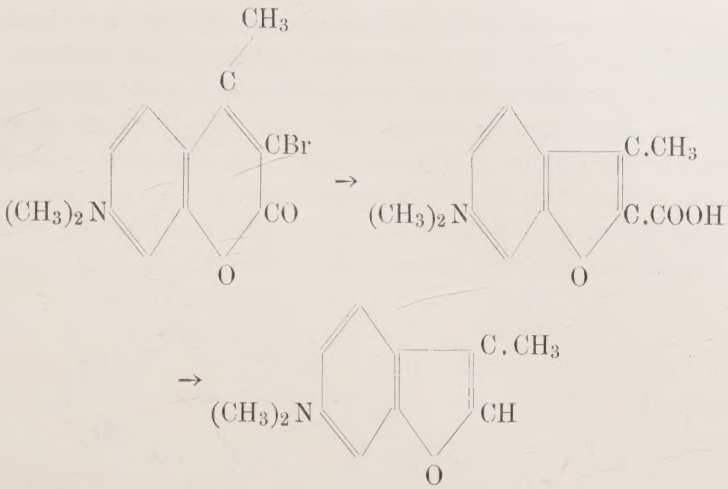
[5] Ber. 19, 1777.



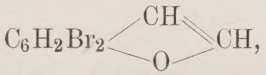
Neuerdings gelang es v. Pechmann[1], indem er m-Dimethylamidophenol und Acetessigester mit einer alkoholischen Zinkchloridlösung 7 Stunden lang am Rückflusskühler kochte, zum p-Dimethylamido-β-methylcumarin zu gelangen und, über das p-Dimethylamido-α-brom-β-methylcumarin hinweg, die zugehörige Cumarilsäure zu erhalten, die schon beim Destillieren Kohlensäure abspaltet und das p-Dimethylamido-β-methylcumaron liefert:



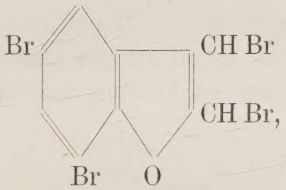
[1] Ber. 32, 3695.



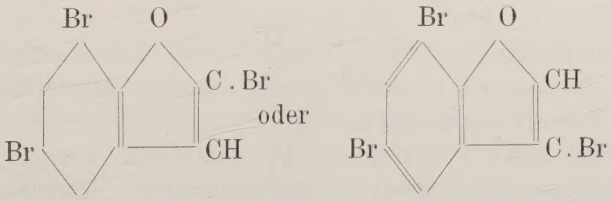
Ferner erhielten Simonis und Wenzel[1] aus Tribromcumarin das Dibromcumaron



hieraus das sog. β-Dibromcumarondibromid



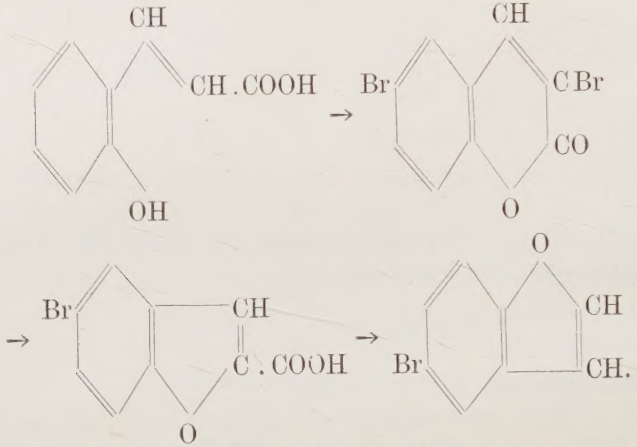
welches mit Natriumalkoholat unter Bromwasserstoffabspaltung das Tribomcumaron



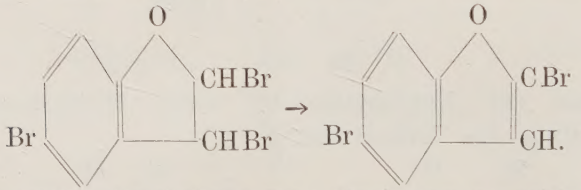
liefert.

[1] Ber. 33, 424.

Um nun die Stellung der Bromatome zu beweisen, gingen sie vom 3,5-Dibromsalicylaldehyd, aus welchem sie mit Essigsäureanhydrid das β-Dibromcumarin erhielten, dessen Dibromcumarilsäure identisch mit der aus dem vorher erwähnten Tribromcumarin gewonnenen Säure war, aus. Aus der Cumarsäure stellten sie mit etwas mehr Brom eine Monobromcumarilsäure dar, die bei der Destillation ein Monobromcumaron lieferte:



Dieses vermag noch Brom aufzunehmen und unter Bromwasserstoffabspaltung ein Dibromcumaron zu liefern:



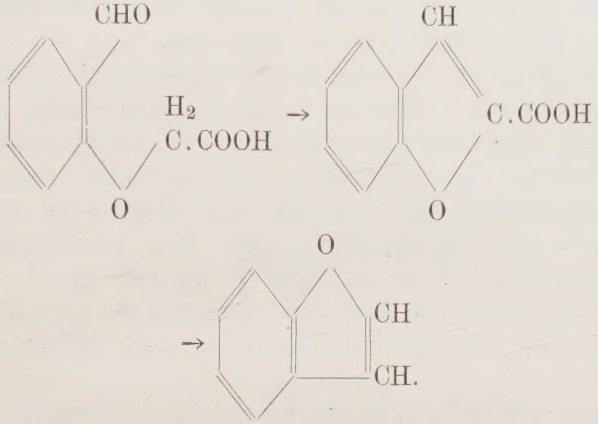
in dem freilich die Stellung des 1-Bromatomes unsicher ist.

Verallgemeinerungsfähig sind ferner die Methoden von Rössing und Hantzsch.

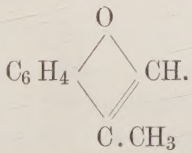
Rössing's Verfahren[1] besteht darin, dass o-Aldehydophenoxyessigsäure mit überschüssigem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid mehrere Stunden hindurch erhitzt

[1] Ber. 17, 3000.

wird. Es entsteht Cumarilsäure, und man erhält als Endprodukt Cumaron. Homologe Säuren würden auch homologe Cumarone nach dieser Methode liefern.



Hantzsch[1] geht vom Chloracetessigäther aus, indem er diesen auf das Natriumsalz des Phenols einwirken lässt. Er erhält dadurch zunächst Phenoxyl-acetessigäther, welcher sich zu Methyl-Cumarilsäureäther kondensieren lässt. Eine Verseifung und Kohlensäureabspaltung liefert dann das Methyl-Cumaron



Er gelangt so zu einem Methyl-Cumaron, welches die CH_3-Gruppe im Furanring enthält. Durch Verwendung anderer Phenole kann die Zahl der so erhaltenen alkylierten Cumarone noch erhöht werden.

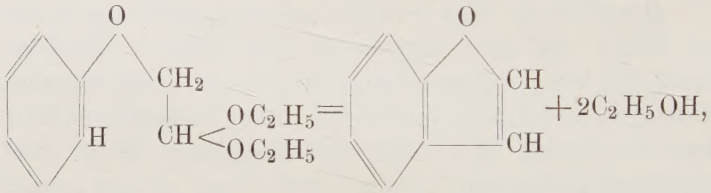
Ausser diesen angeführten Methoden dürften wohl die Einwirkungsprodukte des Chloracetons und Chloracetals auf die Natriumverbindung des Phenols am wichtigsten sein. Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete

[1] Ber. 19, 1291.

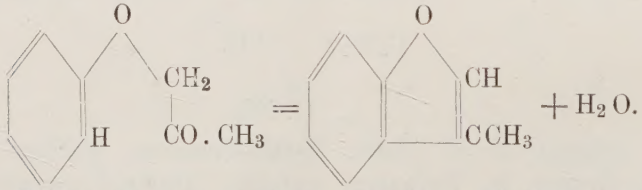
wurden von Autenrieth[1] unternommen, späterhin beschäftigte sich Pomeranz[2] mit der Aufgabe, den Phenoxyaldehyd, den er durch Verseifung aus dem Phenoxylacetal gewann, zu kondensieren. Die Versuche waren aber resultatlos.

R. Stoermer[3] hatte unterdessen gefunden, dass das Phenoxylaceton (Phenacetol) durch Anwendung stark gekühlter Schwefelsäure sich gut zum β-Methylcumaron kondensieren lässt, und ebenso gelang es dann bald, die Phenoxyacetale[4] mit Chlorzink in Eisessiglösung zu Cumaronen zu kondensieren. Aus den entsprechenden Acetalen kann man auf diese Weise eine grosse Reihe homologer Cumarone gewinnen, während die entsprechenden Acetole eine gewisse Klasse, die β-Methylcumarone, liefern.

Der allgemeine Vorgang würde einmal folgender sein:



zum andern dieser:



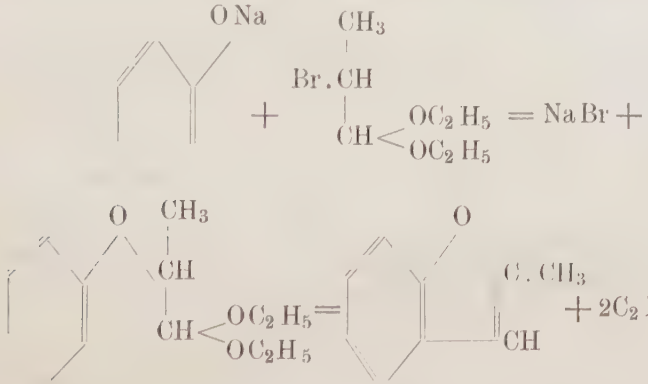
Bisher ist eine Synthese, welche 1-Methylcumarone darzustellen gestattete, noch nicht gefunden. Solche zu finden, war Zweck dieser vorliegenden Arbeit. Es gelang auch, zwei Wege dafür zu ermitteln.

[1] Ber. 24, 159.
[2] Mon. für Ch. 15, 739.
[3] Ber. 28, 1253.
[4] Ber. 30, 1700.

Bei der Einwirkung von Brompropionacetal

$$CH_3.CHBr.CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix},$$

welches, wie Kraus[1] bewies, das Bromatom in α-Stellung trägt, auf eine alkoholische Lösung von Phenolnatrium entsteht α-Phenoxyl-propionacetal, das durch geeignete Mittel unter Alkoholabspaltung zum 1-Methylcumaron kondensiert wurde. Der Vorgang dieser Synthese, die ein völliges Analogon zu der oben angeführten darstellt und natürlich auch mit homologen Phenolen ausführbar ist, drückt sich durch folgende Gleichungen aus:



Schon Fittig und Ebert[2] und ferner Spilker und Krämer[3] erwähnen, dass Cumaron durch starke Mineralsäuren verharzt, polymerisiert wird. Boes[4] und v. Finckh[5] untersuchten Polymere von verschiedenen Cumaronen näher. Sie bewiesen, dass reine Polymere entstehen und zeigten, dass sie bei einer trocknen Destillation das monomere Cumaron zurückliessen, wobei aber ein grosser Theil derselben in das entsprechende Phenol und Kohle gespalten wird.

[1] Johann Kraus, Inaug.-Diss. Berlin 1895.
[2] Ann. 226, 354.
[3] Ber. 23, 81.
[4] Johann Boes, Inaug.-Diss. Rostock 1899.
[5] Curt v. Finckh, Inaug.-Diss. Rostock 1899.

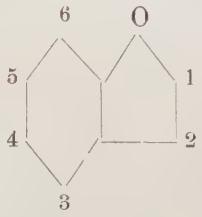
Dieses Verhalten der Cumaron-Polymere diente auch mir zur Gewinnung der Cumarone aus den bei der Kondensation gebildeten Polymeren.

Spaltungen in ein Phenol und Kohle, wie soeben angeführt wurde, sind in der Litteratur wenig bekannt. So viel ich erfahren konnte, nur bei der Piperonylsäure,[1] die beim hohen Erhitzen mit Salzsäure unter Druck so zerfällt:

$$CH_2\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!C_6H_3\,.\,COOH = \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\!C_6H_3\,.\,COOH + C.$$

Da bei der trocknen Destillation der Polymeren ausser einer Wasserabspaltung noch die Entwicklung eines Gases bemerkbar war, so verlaufen wahrscheinlich neben der Hauptreaktion noch Nebenreaktionen. Auch wurden stets höher siedende Anteile beobachtet.

Was nun die Nomenklatur der Cumarone anbetrifft, so folge ich dem Beispiele R. Stoermer's,[2] der, vom O-Atom des Furanringes ausgehend, die Substitutionsstellen in der Richtung des Uhrzeigerganges mit Zahlen bezeichnet:

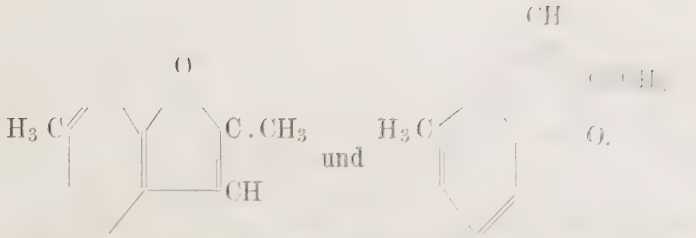


Während es bei den aus ortho- und para-Kresoxylpropiondiäthylacetal gewonnenen Dimethylcumaronen zweifellos ist, welche Formel denselben zuzuschreiben sei, so liegt der Fall bei dem aus dem meta-Kresoxylpropiondiäthylacetal gewonnenen Dimethylcumaron anders, als zwei gleichberechtigte Formeln sich dafür aufstellen lassen, nämlich folgende beiden Formeln:

---

[1] Ann. 159, 142.

[2] Habilitationsschrift, Rostock 1897.

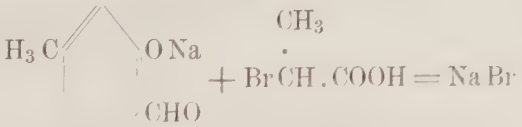


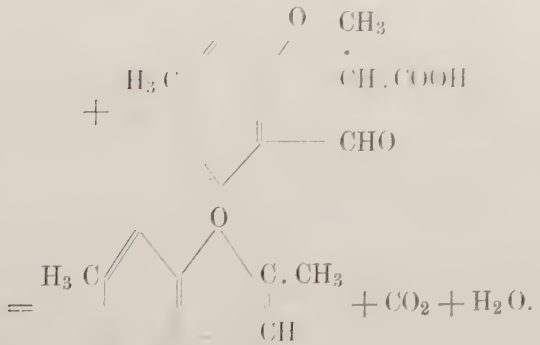
Die erstere würde nach R. Stoermer als 1.5-Dimethyl-Cumaron, die zweite als 4,6-Dimethyl-α-Cumaron zu bezeichnen sein.

Um diesen Punkt aufzuklären, musste also versucht werden, ein Dimethyl-Cumaron darzustellen, welchem zweifellos die Bezeichnung 1.5 Dimethyl-Cumaron zukommt.

Zu diesem Zweck wurde folgender Weg eingeschlagen, der, allerdings mit einigen wesentlichen Veränderungen, dem Rössing'schen Verfahren[1] entspricht.

Auf meta-Methyl-salicylaldehyd liess ich in alkalischer Lösung α-Brompropionsäure einwirken. Die so erhaltene Aldehydsäure wurde durch einfaches Erhitzen mit Alkali unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung in das 1.5 Dimethyl-Cumaron übergeführt.





[1] Ber. 17, 3000.

Diese Methode verlief sehr glatt, und es liegt demnach eine brauchbare Synthese vor, um homologe 1-methylierte Cumarone darzustellen.

Der Siedepunkt dieses 1,5-Dimethylcumaron liegt etwas höher, als der aus dem meta-Acetal gewonnenen Dimethylcumaron, auch schmilzt das Pikrat höher. Letzterer Unterschied ist jedoch nicht beweisend, da die Pikrate wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit schwer rein zu erhalten sind.

Wenngleich die beiden auf so verschiedenem Wege erhaltenen Dimethylcumarone nicht ganz identisch sind, so wage ich doch nicht anzunehmen, dass aus dem Acetal ausschliesslich ein α-Cumaron entsteht. Vielleicht liegt ein Gemisch von normalem und α-Cumaron vor.

Experimenteller Teil.

Das bei der vorliegenden Arbeit benutzte Propiondiäthylacetal

$$CH_3 . CH_2 . CH{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$$

stellte ich mir nach der von Emil Fischer und Georg Giebe[1] gegebenen Vorschrift selbst dar. Die Ausbeute betrug 56 % der Theorie. Den hierzu gebrauchten Propionaldehyd gewann ich durch Oxydation eines technischen Propylalkohols. Sdp. 96°—99° C. (E. de Haën, List vor Hannover) mit einer Durchschnittsausbeute von 23 % der Theorie. Ortho- und para-Kresol bezog ich von der Firma Dr. von Heyden, Radebeul; auf synthetischem Wege dargestelltes meta-Kresol wurde mir von der Fabrik Kalle & Co., Biebrich a. Rh., in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Pseudocumenol stellte ich mir aus Pseudocumidin (Witte, Rostock) nach den Angaben von Auwers[2] dar.

α-Brom-propiondiäthylacetal.

$$CH_3 . CH . Br . CH{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}.$$

Dieser Körper bildet sich nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . CH_2 . CH{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + Br_2$$

$$= CH_3 . CH . Br\,CH{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + HBr.$$

[1] Ber. 30, 3053.
[2] Ber. 17, 2976.

Der bei diesem Verfahren frei werdende Bromwasserstoff, welcher die Reaktion störend beeinflusst, wurde nach dem Verfahren von Emil Fischer und Landsteiner[1] während der Operation durch Zusatz einer Base unschädlich gemacht.

Demnach wurden je 100 g Propiondiäthylacetal mit 38 g gefälltem, trocknem Calciumcarbonat vermischt und zu dem gut gekühlten Gemenge 122 g Brom unter gutem Rühren tropfenweise hinzugegeben; das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, der besseren Trennung wegen mit wenig Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung, zur Entfernung des noch nicht gebundenen Bromwasserstoffs, gut gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert und auf dem Wasserbade der hellgelbe, ölige Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Nach mehrfachem Destillieren erhält man das α-Brompropiondiäthylacetal als farbloses, schweres, ätherisch riechendes Öl vom Siedepunkt 74°—75° C. bei 16,5 mm Druck. Die Ausbeute betrug 58 % des angewandten Acetals.

Analyse.

0,2411 g Substanz gaben 0,2142 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_7 H_{15} O_2 Br$	
Br = 37,91 %.	Br = 37,80 %.

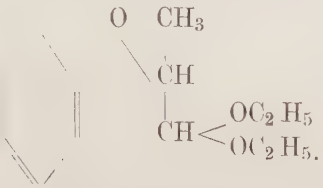
Dieser Körper wurde schon früher von Johann Kraus[2], der auch die α-Stellung des Bromatoms bewies, dargestellt. Dieser giebt an, dass das von ihm dargestellte α-Brompropiondiäthylacetal die Augen zu Thränen reize und bei 80° C. bei 15,5 mm Druck siede. Das von mir dargestellte siedet etwas niedriger und greift nicht zum mindesten die Augen an, während aber die bedeutend niedriger siedenden Zersetzungsprodukte dies furchtbar thun.

[1] Ber. 25, 2549.

[2] Inaug.-Diss. Berlin 1895. Über den α-Aminopropylaldehyd und seine Derivate von Johann Kraus.

Einwirkung von α-Brom-propiondiäthylacetal auf Phenol.

α-Phenoxyl-propiondiäthylacetal.



α-Brom-propiondiäthylacetal und Phenolnatrium wirken in alkoholischer Lösung so auf einander ein, dass ein Molekül des ersteren mit einem Molekül des letzteren in Reaktion tritt. Das Bromatom des Acetals scheidet sich mit dem Natrium als Bromnatrium aus, und es bildet sich α-Phenoxyl-propiondiäthylacetal, die Gleichung ist folgende:

$$CH_3 . CH\,Br . CH{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + C_6H_5 . O\,Na$$

$$= CH_3 . CH . OC_6H_5 . CH{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + Na\,Br.$$

Es wurden nun 7,7 g Natrium in 200 ccm absoluten Alkohol eingetragen und zu dem im überschüssigen Alkohol gelöst bleibenden Natriumäthylat 31,3 g Phenol und 70,3 g α-Brom-propiondiäthylacetal hinzugegeben. Die Mischung wurde jedesmal in einem Autoclaven von 500 ccm Inhalt 20 — 25 Stunden lang auf 200° — 210° C. erhitzt. Der Autoclaveninhalt wurde dann in Wasser gegossen. Das gebildete Acetal schied sich als schweres, gelbes Öl am Boden ab. Es wurde mit wenig Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit starker Natronlauge, des nicht in Reaktion getretenen Phenols wegen, kräftig ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Äther langsam abdestilliert und das zurückbleibende Öl der fraktionierten Destillation im

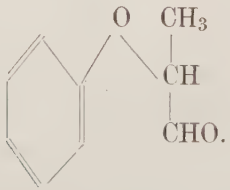
Vakuum unterworfen. Das gebildete Acetal siedet auch bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzt; die Vakuumdestillation wurde vorgenommen, da das nicht in Reaktion getretene Bromacetal beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck Zersetzungsprodukte liefern würde. Das α-Phenoxyl-propiondiäthylacetal ist ein farbloses, aromatisch riechendes Öl vom Siedepunkt 258° C. unter gewöhnlichem Druck; im Vakuum von 14 mm Druck siedet es bei 131°—132° C. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es ist fast so schwer wie Wasser. Die Ausbeute betrug 57 % der Theorie.

Analyse.

0,3095 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,7890 g CO_2 und 0,2513 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{20}O_3$	
C = 69,64 %	C = 69,54 %
H = 8,93 %.	H = 9,08 %.

α-Phenoxyl-propionaldehyd.



Der Aldehyd wurde nach der Methode von Pomeranz[1] aus dem Acetal gewonnen. Die Bildung verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3.CHOC_6H_5.CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}+\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>O=2C_2H_5.OH$$
$$+CH_3.CH.OC_6H_5.CHO.$$

[1] Mon. f. Chemie XV, 739.

Es wurden je 10 g α-Phenoxyl-propiondiäthylacetal mit 100 ccm Wasser, in dem 10—15 Tropfen konz. Schwefelsäure enthalten waren, drei Stunden lang am Rückflusskühler über freier Flamme gekocht. Das am Rückflusskühler behandelte Gemisch wurde nach dem Erkalten dem Dampfstrom ausgesetzt. Leicht und schnell ging der gebildete Aldehyd mit den Wasserdämpfen über und zeigte sich in Form kleiner Öltropfen in der Vorlage. Das Destillat wurde dann mit wenig Äther zweimal ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wurde dann der Destillation im Vakuum unterworfen. Nach wiederholter fraktionierter Destillation erhielt ich den α-Phenoxyl-propionalaldehyd als farbloses, dickflüssiges Öl von intensiv aromatischem Geruch. Es siedet bei 99°—101° C. bei 16,5 mm Druck. Er ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich, in heissem etwas löslich. Er zeigt die Eigenschaften sämtlicher Aldehyde: alkalische Kupfer- oder Silberlösung werden reduziert, ebenso wird eine durch wenig schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung violettrot gefärbt.

Analyse.

0,1423 g Substanz lieferten 0,3761 g CO_2 und 0,0864 g H_2O.

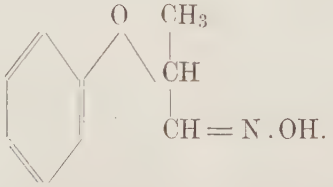
Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{10}O_2$	
C = 72,00 %	C = 72,099 %
H = 6,66 %.	H = 6,79 %.

Da nun die Aldehyde, welche aus dem Phenoxyl-acetal oder dessen Homologen erhalten wurden, mit einem Molekül H_2O krystallisieren, so machte ich viele Versuche, um einen mit Wasser krystallisierenden festen Aldehyd zu erhalten. Der durch Darstellung und Wiederzerlegung der Natriumbisulfitverbindung gereinigte, sowie der

fraktionierte Aldehyd, die sich beide als analysenrein erwiesen, wurden mit wenig Wasser gereinigt und Tage lang stehen, sowie in Kältemischung gefrieren gelassen, doch erhielt ich keine festen, wasserhaltigen Verbindungen. Auch zeigte sich schon beim Destillieren im Vakuum kein Aufblähen, keine Wasserabgabe, wie es das Phenoxylaldehydhydrat zu thun pflegt. Auch die später beschriebenen α-Kresoxyl-propionaldehyde bilden keine festen, mit Wasser versehenen Aldehyde. Demnach bilden diese Art von homologen Aldehyden eine Ausnahme dem Phenoxyl-acetal und seinen Homologen gegenüber.

Zur Charakterisierung des Aldehyds stellte ich mehrere Derivate dar.

α-Phenoxyl-propionaldoxim.



Etwas mehr als die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin wurde in Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat neutralisiert; dann diese Lösung filtriert und mit der alkoholischen Lösung des zu brauchenden α-Phenoxyl-propionaldehyds gut gemischt. Das Gemisch wurde dann unter kräftigem Umschütteln bis zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim in schönen, weissen Nädelchen ab, die sich leicht aus Wasser umkrystallisieren liessen.

Das ausgewaschene und getrocknete Oxim besteht aus feinen, nadelförmigen geruchlosen Krystallen, die bei 110° C. schmelzen. Von Alkohol, Äther und Petroläther wird es leicht gelöst, schwerer dagegen von Wasser. Die Bildung verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . CH . OC_6H_5 . CHO + H_2N . OH = H_2O + CH_3 . CH . OC_6H_5 . CH = N . OH.$$

Analyse.

0,1001 g Substanz ergaben bei 14° C. und 762 mm Barometerstand 7,3 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{11}O_2N$	
$N = 8{,}48\ \%$.	$N = 8{,}60\ \%$.

α-Phenoxyl-propionaldehyd-semicarbazon.

$$CH_3.CH(OC_6H_5).CH=N.NH.CO.NH_2.$$

Die Reaktion findet nach folgender Gleichung statt:

$$CH_3.CH.OC_6H_5.CHO + H_2N.HN.CO.NH_2$$
$$= CH_3.CH.OC_6H_5.CH=N-HN.CO.NH_2 + H_2O.$$

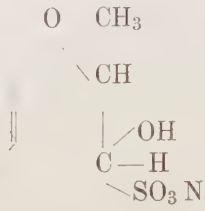
Eine etwas mehr, als nach der Berechnung notwendige Menge salzsauren Semicarbazids wurde mit einem Überschuss von essigsaurem Natrium in Wasser gelöst und zu der alkalischen Lösung des Aldehyds hinzugegeben. Die Mischung wurde bis zum Sieden erhitzt und stark dabei geschüttelt. Während des Erkaltens schieden sich weisse zusammenhängende Krystallmassen ab. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurden sie aus heissem Alkohol durch Zusatz von Wasser abgeschieden. Das Semicarbazon wird in der Wärme durch verdünnte Salzsäure in seine Komponenten zerlegt. Alkohol, Äther und Benzol lösen es leicht auf, in Wasser ist es unlöslich. Es stellt weisse, glänzend schimmernde Blättchen vom Schmelzpunkt 161,5° C. dar.

Analyse.

0,0556 g Substanz lieferten 9,55 ccm feuchten Stickstoff bei 764 mm Druck und 16° C.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_2N_3$	
$N = 20{,}28\ \%$.	$N = 20{,}12\ \%$.

Natriumbisulfitverbindung des α-Phenoxylpropionaldehyds.



Wie sämtliche Aldehyde, so bildet auch der α-Phenoxylpropionaldehyd mit saurem schwefligsaurem Natrium leicht die Doppelverbindung. Demnach wurde die wässrige Lösung des Natriumbisulfits mit dem Aldehyd erwärmt und dann kräftig geschüttelt. Es schied sich dann bald eine weisse Masse ab. Nach scharfem Absaugen und Waschen mit etwas Alkohol und Äther wurde die Bisulfitverbindung aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

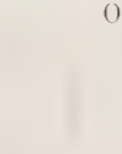
Sie stellt schöne weisse, leichte Nadeln dar. Die wässrige Lösung derselben ist leicht mit verdünnten Säuren oder Alkalien, unter Rückbildung des Aldehyds, spaltbar.

Analyse.

0,2041 g Substanz gaben 0,1901 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{11}O_5NaS$	
$S = 12{,}59\ \%$.	$S = 12{,}81\ \%$.

α-Phenoxyl-propionsäure.

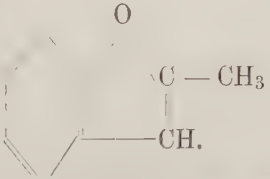


Der α-Phenoxyl-propionaldehyd lässt sich durch Oxydation gut in die Säure überführen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . CH . OC_6 H_5 . CHO + Ag_2 O = 2Ag + CH_3 . CH . OC_6 H_5 . COOH.$$

Es wurden 8 g frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Silberoxyd und 2 g Aldehyd mit 200 ccm Wasser vermischt; dann am Rückflusskühler über freier Flamme mehrere Stunden lang bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches gekocht, die noch heisse Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt und filtriert. Beim Abkühlen schied sich die Säure schon aus, die Hauptmenge wurde durch Ausäthern gewonnen. Zwecks Reinigung wurde sie zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser. Sie bildet feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt $112^0 - 113^0$ C., hat somit denselben Schmelzpunkt, wie die schon früher aus α-Chlorpropionsäure und Phenolnatrium[1] dargestellte.

1-Methylcumaron.



Ich schlug zur Darstellung den Weg ein, dass ich

[1] Beilstein, II. S. 665.

das α-Phenoxyl-propiondiäthylacetal mit gekühlter Schwefelsäure kondensierte, wobei die Masse gleichzeitig polymerisiert wurde. Demnach wurden je 5 g stark gekühltes α-Phenoxyl-propiondiäthylacetal in etwa 10—15 g 88prozentige Schwefelsäure, die auch durch gute Kältemischung stark gekühlt war, tropfenweise und unter Umrühren eingetragen, nach kurzer Einwirkung die breiige Masse in Wasser gegossen und alkalisch gemacht, dann die Mischung dem Dampfstrom ausgesetzt, um das unangegriffene Acetal oder den gebildeten Aldehyd abzutreiben. Während des Destillierens mit Wasserdampf schwamm das polymere Cumaron als dickes, bräunliches Öl im Wasser. Beim Abkühlen wurde es fest und stellte nach dem Absaugen eine spröde, bräunliche, siegellackähnliche Masse dar. Nach dem Zerreiben im Mörser erhielt ich ein hellgelbes Pulver, das bei etwa 85° C. flüssig wurde. Es löste sich in Chloroform, Äther und Benzol. 5 g Acetal lieferten etwa 4 g polymeres Cumaron.

Dann wurden jedesmal kleine Portionen des Pulvers in einer kleinen Retorte trocken destilliert. Nach dem Schmelzen gingen bald Öltropfen über, untermischt mit reichlichen Wassertröpfchen, zuletzt, beim stärkeren Erhitzen, nur noch dunkel gefärbtes und unangenehm brenzlich riechendes Öl. Im Kolben hinterblieb ein völlig verkohlter Rückstand.

Das Destillat wurde dann mit starker Natronlauge versetzt und dem Dampfstrom ausgesetzt; das in die Vorlage übergegangene Öl mit möglichst wenig Äther dreimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und das nach vorsichtigem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl wiederholt fraktioniert.

Das 1-Methylcumaron siedet bei 189°—191° C. und stellt ein farbloses, am Licht sich etwas gelb färbendes Öl von nicht unangenehmem Geruch dar. Da die Polymeren sehr schwer ohne schwefelhaltige Produkte zu er-

halten sind, so nahm das so gewonnene Cumaron einen etwas unangenehmen Geruch an, was die auf die Chlorzinkeisessigmethode gewonnenen Cumarone nicht zeigten. Die Ausbeute betrug nur $4^1/_2$ % der Theorie. Mit konz. Schwefelsäure ruft das Cumaron charakteristische Färbung hervor. Ein Tropfen färbt 10 g Schwefelsäure, namentlich beim Erwärmen, dunkelrot; Bromwasser wird sogleich von dem Cumaron entfärbt. In Äther, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Die Anzahl der doppelten Kohlenstoffverbindungen im Molekül des 1-Methylcumaron wurde durch die Molekularrefraktion ermittelt.

Bei der Berechnung wurde die Formel

$$M = \frac{(n^2 - 1)P}{(n^2 + 2)d}$$

zu Grunde gelegt.

n (Brechungsindex) = 1,5495 bei 15° C.,
P (Molekulargewicht) = 132,
d (Dichte) = 1,0505 bei 14° C.

Gefundene Molekularrefraktion M = 40,01, während sich auf $C_9 H_8 O \langle\overline{\overline{4}}$ 39,11 berechnet.

Analyse.

0,1878 g Substanz gaben 0,5611 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.

Berechnet: für $C_9 H_8 O_4$	Gefunden:
C = 81,81 %	C = 81,31 %
H = 6,06 %.	H = 6,21 %.

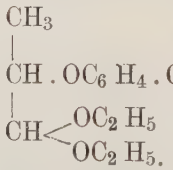
Der chemische Vorgang ist folgender. Aus dem α-Phenoxyl-propiondiäthylacetal bildet sich unter Ringbildung und Alkohol-Abspaltung das 1-Methylcumaron, welches aber gleich durch die Schwefelsäure polymerisiert wird. Die Polymeren liefern bei der trocknen Destillation die monomere Verbindung zurück. Die Ausbeute ist so schlecht, weil sich stets eine mehr oder weniger grosse Menge von Phenol und freie Kohle bildet. Der Beweis, dass Phenol

und nicht etwa ortho-Kresol entsteht, wurde durch die Darstellung des bekannten Phenylcarbaminsäurephenylester aus Phenylisocyanat und meinem bei der Destillation entstandenen Phenol geführt. Das Phenol war vorher in ätherischer Lösung mit trocknem Caliumcarbonat getrocknet und dann destilliert. Molekulare Mengen von diesem Phenol und Phenylisocyanat wurden dann im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 100 ° C. erwärmt. Der entstandene Ester, aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt[1] 126 ° C.

Was aus der CH_3-Gruppe bei der Zersetzung wird, konnte nicht ermittelt werden. Dass daneben noch anders verlaufende Spaltungen und Zersetzungen auftreten, zeigt das sich bildende Wasser, die unangenehm brenzlichen Gerüche und die bedeutend höher, als das 1-Methylcumaron, siedenden Fraktionen. Es konnte aber bei diesen kein auch nur annähernd konstanter Siedepunkt erzielt werden, um etwa Analysen und Untersuchungen davon machen zu können.

Einwirkung von α-Brom-propiondiäthylacetal auf die drei Kresole.

α-Kresoxyl-propiondiäthylacetale.

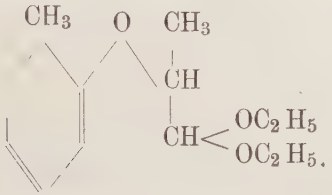


Es wurden je 7,7 g Natrium in 200 ccm Alkohol eingetragen und 36 g des betreffenden Kresols und 70,3 g α-Brom-propiondiäthylacetal hinzugegeben, die Mischungen jedesmal 20 –25 Stunden lang in einem Autoklaven von 500 ccm Inhalt auf 200 °—210 ° C. erhitzt.

[1] Beilstein II, S. 663.

Der chemische Vorgang ist derselbe, wie beim α-Phenoxyl-propiondiäthylacetal, und die weitere Darstellung war ebenso, wie dort näher beschrieben ist. Ich erhielt auf diese Weise die drei Acetale der drei Kresole. Verhalten und Löslichkeit ist ebenso, wie dort angegeben. Die weiteren Angaben sind diese:

ortho-Kresoxyl-propiondiäthylacetal.



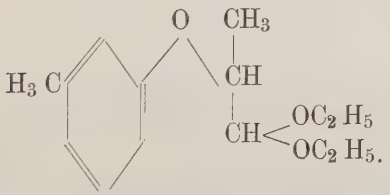
Farbloses, aromatisch riechendes Öl vom Siedepunkt 139° — 140° C. bei 15 mm Druck. Die Ausbeute betrug 54 % der Theorie.

Analyse.

0,1370 g Substanz ergaben 0,3549 g CO_2 und 0,1142 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{22}O_3$	
C = 70,59 %	C = 70,65 %
H = 9,24 %.	H = 9,38 %.

meta-Kresoxyl-propiondiäthylacetal.



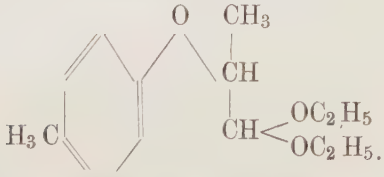
Farbloses, lichtbrechendes, angenehm riechendes Öl vom Siedepunkt 271° C. Ausbeute war 59 % der Theorie.

Analyse.

0,1901 g Substanz lieferten 0,4885 g CO_2 und 0,1596 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{22}O_3$	
C = 70,59 %	C = 70,90 %
H = 9,24 %.	H = 9,39 %.

para-Kresoxyl-propiondiäthylacetal.



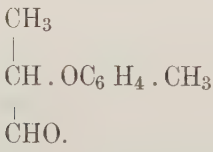
Farbloses, beim Verschütten pferdestallartigen Geruch verbreitendes Öl. Es siedet bei 272° C. Ausbeute war hier besser, nämlich 63 % der Theorie.

Analyse.

0,2001 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,5195 g CO_2 und 0,1672 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{22}O_3$	
C = 70,59 %	C = 70,82 %
H = 9,24 %.	H = 9,35 %.

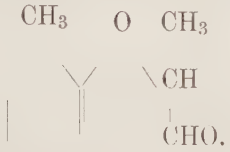
Kresoxyl-propionaldehyde.



Die Darstellung war dieselbe wie bei α-Phenoxyl-propionaldehyd. Sie zeigen die Eigenschaften sämtlicher

Aldehyde: in Alkohol, Äther und Benzol sind sie leicht löslich, in heissem Wasser etwas löslich und in kaltem unlöslich. Ich erhielt folgende drei α-Kresoxyl-propionaldehyde:

ortho-Kresoxyl-propionaldehyd.



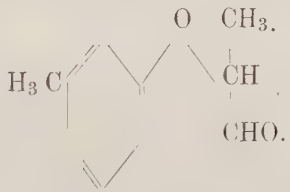
Farbloses, dickliches, intensiv und angenehm riechendes Öl vom Siedepunkt 105°—107° C. bei 13 mm Druck.

Analyse.

0,1971 g Substanz gaben 0,4481 g CO_2 und 0,1110 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{12}O_2$	
C = 61,85 %	C = 62,01 %
H = 6,18 %.	H = 6,30 %.

meta-Kresoxyl-propionaldehyd.



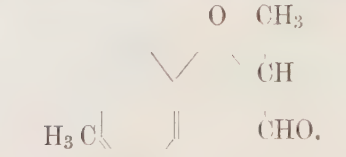
Farbloses, dickflüssiges Öl von stark aromatischem Geruch. Siedepunkt liegt bei 119°—120° C. bei einem Druck von 18 mm.

Analyse.

0,2150 g Substanz lieferten 0,4846 g CO_2 und 0,1208 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{12}O_2$	
C = 61,85 %	C = 61,51 %
H = 6,18 %.	H = 6,29 %.

para-Kresoxyl-propionaldehyd.



Dickflüssiges, farbloses, aromatisch riechendes Öl. Es siedet bei 109°—111° C. bei 13 mm Druck.

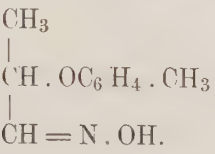
Analyse.

0,1979 g Substanz gaben 0,4468 g CO_2 und 0,1112 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{12}O_2$	
C = 61,85 %	C = 61,58 %
H = 6,18 %.	H = 6,28 %.

Zur Charakterisierung dieser Aldehyde stellte ich mehrere Derivate davon dar:

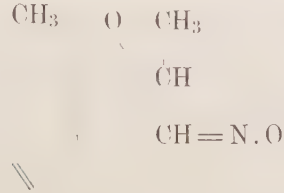
Kresoxyl-propionaldoxime.



Von allen Derivaten dieser vorher näher beschriebenen Aldehyde sind die Aldoxime am meisten zur Unterscheidung geeignet, da sie leicht rein dargestellt werden können und ihre Schmelzpunkte weit genug auseinander

liegen. Die Darstellung war dieselbe, wie beim α-Phenoxyl-propionaldoxim. Die Oxime wurden aus Wasser umkrystallisiert. Alle drei sind leicht in Alkokol, Äther, Chloroform und Benzol, schwieriger in Wasser löslich.

ortho-Kresoxyl-propionaldoxim.



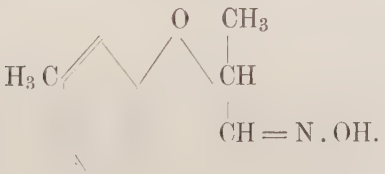
Sehr feine, etwas filzige Nadeln, die bei 113°—114° C. schmelzen.

Analyse.

0,0819 g Substanz ergaben 5,5 ccm Stickstoff bei 11° C. und 758 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_2N$	
$N = 7{,}82\ \%$.	$N = 7{,}98\ \%$.

meta-Kresoxyl-propionaldoxim.



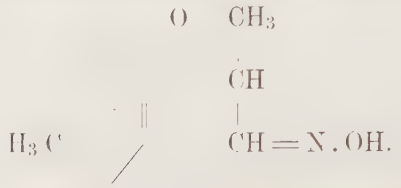
Feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 103° C.

Analyse.

0,1587 g Substanz lieferten 10,6 ccm Stickstoff bei 10° C. und 765 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_2N$	
$N = 7{,}82\ \%$.	$N = 8{,}05\ \%$.

para-Kresoxylpropionaldoxim.



Feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 90°—91° C.

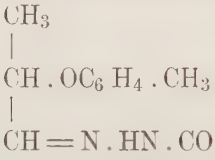
Analyse.

0,0901 g Substanz lieferten 5,7 ccm Stickstoff bei 9° C. und 760 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_2N$	
$N = 7{,}81\ \%$.	$N = 7{,}61\ \%$.

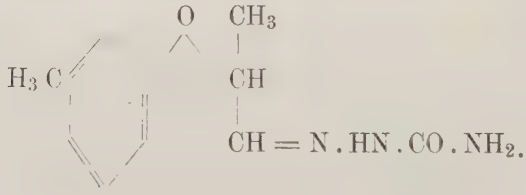
Ferner wurden dargestellt die

Kresoxyl-propionaldehydsemicarbazone.



Die Darstellung war dieselbe, wie bei dem ersten Semicarbazon beschrieben ist. Sie wurden zwecks Umkrystallisierens in heissem Alkohol gelöst und auf Zusatz von Wasser abgeschieden, darauf abfiltriert und gut gewaschen. Verhalten und Löslichkeitsverhältnisse sind ebenso, wie beim α-Phenoxylpropionaldehydsemicarbazon.

meta-Kresoxyl-propionaldehydsemicarbazan.



Feine glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 161 ° C.

Analyse.

0,0918 g Substanz lieferten 14,6 ccm Stickstoff bei 11 ° C. und 760 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11} H_{15} O_2 N_3$	
N = 19,00 %.	N = 19,11 %.

para-Kresoxylpropionaldehydsemicarbazon.

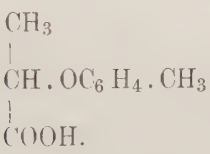
Weisse glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 152 ° C.

Analyse.

0,1013 g Substanz gaben 15,8 ccm Stickstoff bei 10 ° C. und 768 mm Barometerstand.

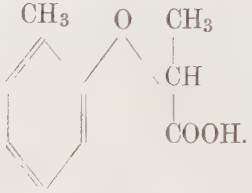
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11} H_{15} O_2 N_3$	
N = 19,00 %.	N = 18,87 %.

α-Kresoxyl-propionsäuren.



Leicht und gut erhielt ich auch hier durch Kochen mit grossem Überschuss von frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberoxyd aus dem entsprechenden Aldehyd die Säuren. Aus heissem Wasser wurden sie schön rein und gut krystallisiert erhalten. In Äther und Alkohol löslich, sind sie ausserdem alle geruchlos.

ortho-Kresoxyl-propionsäure.



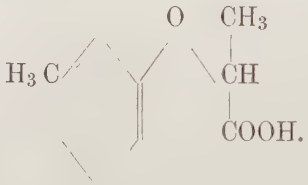
Weisse glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 93° C.

Analyse.

0,1013 g Substanz lieferten 0,2464 g CO_2 und 0,1617 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{12}O_3$	
C = 66,66 %	C = 66,35 %
H = 6,6 %.	H = 6,81 %.

meta-Kresoxyl-propionsäure.



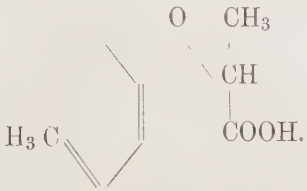
Harte weisse Nadeln, welche bei 105° C. schmelzen.

Analyse.

0,0998 g Substanz lieferten 0,2444 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{12}O_3$	
C = 66,66 %	C = 66,8 %
H = 6,6 %.	H = 6,69 %.

para-Kresoxyl-propionsäure.



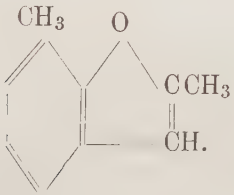
Weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 97° C. liegt.

Analyse.

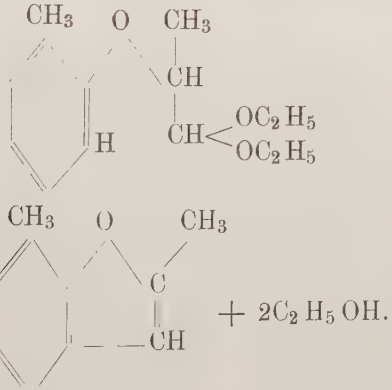
Die Zahlen gingen leider verloren.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{12}O_3$	
C = 66,66 %	C = 66,00 %
H = 6,6 %.	H = 6,81 %.

1,6-Dimethylcumaron.



Nach der Methode von Stoermer[1] gelangte ich vom α-ortho-Kresoxyl-propiondiäthylacetal zum 1,6-Dimethylcumaron. Die Umsetzung verläuft folgendermassen:



[1] Ber. 30, 1701.

In eine in der Siedehitze bereitete Lösung von 3 Teilen Zinkchlorid in 10 Teilen Eisessig wurde ein Teil ortho - Kresoxyl - propiondiäthylacetal eingetragen und das Gemisch kurze Zeit am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Die anfänglich klare Lösung trübte sich dabei und nahm eine rothe Farbe an, die bald in ein Dunkelbraun überging. Das Gefäss wurde nach beendetem Erhitzen abgekühlt und die Essigsäure mit starker Natronlauge schwach übersättigt. Die alkalische Flüssigkeit wurde der Destillation im Dampfstrom unterworfen.

Gleich mit den ersten Anteilen, welche aus dem bei der Reaktion sich bildenden Essigsäureäthylester bestanden, ging der grösste Teil des entstandenen Cumarons über, der Rest folgte mit den Wasserdämpfen. Die Destillation wurde bald unterbrochen, da das Cumaron mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist. Die übergegangene Flüssigkeit wurde zweimal ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach vorsichtigem, langsamem Abdestillieren des Äthers das zurückbleibende Öl mehrmals destilliert.

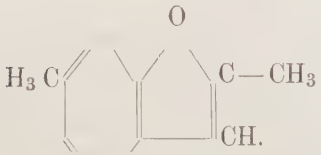
Das 1,6-Dimethylcumaron siedet bei 208° — 209° C.; es ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom spezifischen Gewicht 1,06 bei 11° C. und Brechungsindex $n = 1{,}5385$ bei 15° C. Als Werte für die Molekularrefraktion ergiebt sich $M = 43{,}12$, während sich für $C_{10}H_{10}O\langle\overline{\overline{4}}M = 43{,}68$ berechnet. Ein Tropfen des Cumarons färbt konz. Schwefelsäure, namentlich beim Erwärmen, dunkelrot, etwas ins Violette übergehend; auch Bromwasser wird dadurch entfärbt. In Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich. Die Ausbeute betrug 4 % der Theorie. Auch bei dieser Darstellungsmethode erhielt ich bei jeder Kondensation immer etwas polymeres Cumaron.

Analyse.

0,1115 g Substanz gaben 0,3351 g CO_2 und 0,0699 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O$.	
C = 82,19 %	C = 82,00 %
H = 6,84 %.	H = 7,018 %.

1,5-Dimethylcumaron.



Hier wurden je 5 g meta-Kresoxyl-propiondiäthylacetal in 10—15 g 80 % Schwefelsäure, die stark gekühlt war, tropfenweise und unter Umrühren eingetragen, wobei auch hier gleichzeitige Kondensation und Polymerisation eintrat. Die weitere Behandlung war dieselbe, wie beim 1-Methylcumaron genau beschrieben ist. Die Polymeren waren hart und spröde, sie wurden bei etwa 50°—55° C. weich und dickflüssig. Bei der trocknen Destillation zerfielen sie in die monomere Verbindung, meta-Kresol und Kohle. Auch hier treten anders verlaufende Spaltungen und Zersetzungen auf, wie schon das entstandene Wasser, sowie die empyreumatischen Gerüche zeigen. Aus dem bei der Destillation entstandenen Kresol stellte ich, durch Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen auf 100° C. zwei bis drei Stunden lang mit Phenylisocyanat, den bekannten Phenylcarbaminsäure-meta-tolylester[1] vom richtigen Schmelzpunkt 125°—126° C. dar. Damit war bewiesen, dass meta-Kresol bei der trocknen Destillation entsteht.

Das 1,5-Dimethylcumaron ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedepunkt 212°—213° C. Konz. Schwefelsäure färbt es tief violett. Löslichkeitsverhältnisse und Verhalten sind dieselben, wie bei den anderen Cumaronen. Ausbeute betrug 5 % der Theorie.

[1] Johannes Boes, Inaug.-Diss. Rostock 1899.

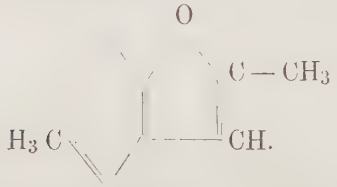
Analyse.

0,1879 g Substanz lieferten 0,5504 g CO_2 und 0,1177 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O$	
C = 82,19 %	C = 79,90 %
H = 6,84 %.	H = 7,01 %.

Mit Pikrinsäure zusammen geschmolzen, entstand ein Pikrat, welches, in wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung in rotgelben Nadeln krystallisiert erhalten wurde, aber sehr schnell wieder in seine Komponenten zerfällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 48°—49° C.

1,4-Dimethylcumaron.



Es wurde hier die Methode von Stoermer[1] angewandt, wie beim 1,6-Dimethylcumaron.

Ein Teil α-para-Kresoxyl-propiondiäthylacetal wurde in dem obigen Chlorzinkeisessiggemisch aufgelöst und damit eben bis zum Sieden erhitzt. Das braune Reaktionsprodukt wurde dann in Wasser gegossen und mit Natronlauge übersättigt. Beim Destillieren mit Wasserdämpfen schieden sich im Destillat Öltropfen aus, die ausgeäthert, getrocknet und dann mehrmals fraktioniert wurden. Ausbeute betrug 7 % der Theorie.

Das 1,4-Dimethylcumaron ist ein farbloses Öl, welches bei 211°—213° C. siedet. Es besitzt das spezifische Gewicht 1,0491 bei 10° C. und den Brechungsindex

[1] Ber. 30, 1700.

$n = 1{,}5396$ bei 15° C. Die gefundene Molekularrefraktion $M = 44{,}04$, $C_{10}H_{10}O\langle\overline{\overline{4}}$ berechnet sich $M = 43{,}68$. Mit konz. Schwefelsäure entsteht dunkelweinrote Färbung.

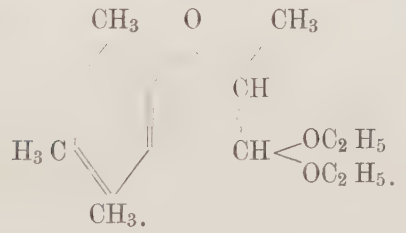
Analyse.

0,1150 g Substanz gaben 0,3460 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O$	
C = 82,19 %	C = 82,05 %
H = 6,85 %.	H = 7,25 %.

Einwirkung von α-Brom-propiondiäthylacetal auf Pseudocumenol.

α-Pseudocumenoxyl-propiondiäthylacetal.



Es wurde aus 70 g α-Brom-propiondiäthylacetal, 45,3 g Pseudocumenol und 7,7 g Natrium in 200 ccm absolutem Alkohol, durch Erhitzen in einem Autoklaven von 500 ccm Inhalt 30 Stunden auf 210°—220° C., gewonnen.

Die weitere Behandlung ist dieselbe, wie bei den andern von mir dargestellten Acetalen.

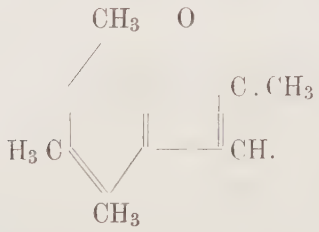
Ausbeute betrug 51 % der Theorie. Es siedet bei 159°—160° C. bei 16 mm Druck. Es ist ein angenehm riechendes Öl, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,1676 g Substanz lieferten 0,4753 g CO_2 und 0,1499 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{26}O_3$	
C = 77,86 %	C = 77,36 %
H = 9,92 %.	H = 10,01 %.

1-, 3-, 4-, 6-Tetramethylcumaron.



Ebenso wie die andern Acetale lässt sich auch Pseudocumenoxylpropiondiäthylacetal zum Cumaron kondensieren. Es wurde die Chlorzinkeisessig-Kondensationsmethode angewandt. Die Erhitzung wurde dabei etwas verlängert. Aus der stark alkalischen Lösung wurde das gebildete Tetramethylcumaron mit Wasserdämpfen abgetrieben, aus dem Destillat mit Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert.

Das Tetramethylcumaron siedet bei 241 °—242 ° C., bei etwa 18 ° C. wird es fest und bleibt bei gewöhnlicher Zimmertemperatur fest. Konz. Schwefelsäure färbt es erst gelb, dann beim Erwärmen allmählich dunkelrot. Es hat einen angenehmen Cumarongeruch. In Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich, unlöslich in Wasser. Ausbeute war hier besser, nämlich 14 % der Theorie.

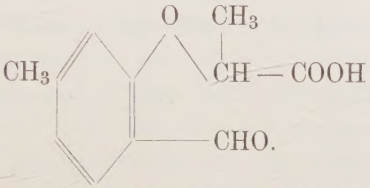
Analyse.

0,1945 g Substanz lieferten 0,5869 g CO_2 und 0,1449 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}O$	
C = 82,76 %	C = 82,31 %
H = 8,046 %.	H = 8,34 %.

Einwirkung von α-Brom-propionsäure auf meta-Homomethyl-salicylaldehyd.

ortho-Aldehydo-meta-Kresoxyl-propionsäure.



Meta-Homomethyl-salicylaldehyd stellte ich mir nach der Reimer'schen Methode[1] aus meta-Kresol selbst dar. Es wurden nun molekulare Mengen von meta-Homomethyl-salicylaldehyd und α-Brom-propionsäure auf siedendem Wasserbade in einer Silberschale zusammengeschmolzen, nach dem Erkalten dann allmählich von der berechneten Menge (2 Molekül) Natronlauge kleine Mengen zugegeben und mit einem Pistill gut umgerührt. Dann bringt man die Schale auf ein Wasserbad von 70°—80° C. und rührt stets fleissig um. Die anfangs gelbe Masse wurde allmählich grünlich schmutzig und schleimig. Es wurde jetzt noch wenig α-Brom-propionsäure und Natronlauge zugesetzt, da sich immer etwas Milchsäure aus der α-Brom-propionsäure bildet. Das Umrühren und Erwärmen wurde einen ganzen Tag lang fortgesetzt. Dann wurde die Masse auf siedendem Wasserbade im Wasser gekocht und mit Salzsäure angesäuert, die Lösung dem Dampfstrom unterworfen, um den nicht in Reaktion getretenen Aldehyd abzutreiben. Die Aldehydsäure ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, sie scheidet sich nach Einengen der Flüssigkeit und Abkühlen in gelblich weissen Krystallen ab. Aus 20 g Aldehyd gewann ich 20 g Säure und 6 g Aldehyd zurück. Die Säure wurde mit Tierkohle gereinigt und aus Wasser in schönen weissen

[1] Ber. 9, 1268; 24, 3667.

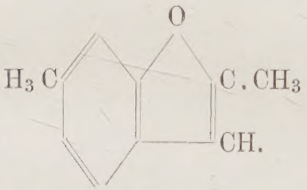
Blättchen rein erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 114° bis 115° C. Sie ist nicht löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien.

Analyse.

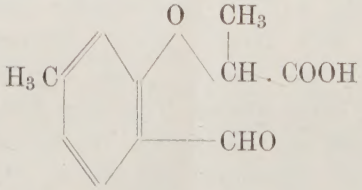
0,1910 g Substanz lieferten 0,4737 g CO_2 und 0,1228 g H_2O.

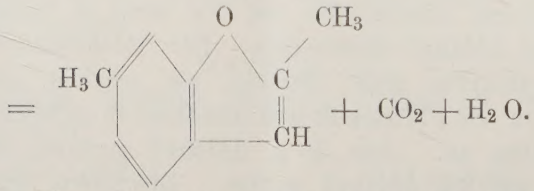
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{12}O_4$	
C = 67,41 %	C = 67,66 %
H = 7,07 %.	H = 7,20 %.

1,6-Dimethylcumaron.



Aus der vorher beschriebenen Säure bildet sich das 1,5-Dimethylcumaron nach folgender Gleichung:





Es wurden demnach je 5 g der Aldehydsäure mit etwas weniger Natronlauge, als nötig, versetzt und mit einigen ccm Alkohol im Schiessrohr 10 Stunden lang auf

190° C. erhitzt, dann die Lösung in Wasser gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Das entstandene Cumaron wurde nun mit Wasserdämpfen abdestilliert, mit wenigen Mengen Äther dreimal ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Cumaron durch zweimalige Destillation analysenrein erhalten. Aus 20 g Säure erhielt ich 3 g Cumaron; ein grosser Teil Säure konnte zurückgewonnen werden, war aber etwas verschmiert.

Das 1,5-Dimethylcumaron ist ein angenehm, aromatisch riechendes Öl vom Siedepunkt 217°—218° C. Aus dem gefundenen spez. Gewicht $d = 1{,}051$ bei 12° C. und Brechungsindex $n = 1{,}5541$ bei 15° C. fand ich die Molekularrefraktion $M = 44{,}53$, während sich berechnet $M = 43{,}68$. Konz. Schwefelsäure färbt es dunkelviolett, Bromwasser wird entfärbt. Es ist leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform löslich unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,1341 g Substanz lieferten 0,4030 g CO_2 und 0,0884 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}O$	
C = 82,19 %	C = 81,97 %
H = 6,84 %.	H = 7,37 %.

Mit Pikrinsäure entstand ein leicht zersetzbares Pikrat: in rotgelben Nadeln wurde es aus Alkohol erhalten. Es schmilzt bei 58°—59° C.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. A. Michaelis und insbesondere Professor Dr. R. Stoermer für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil wurden, meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.